

PROGRAMME

N° 492



DES

PRÉPARATIONS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Exécutées dans les laboratoires de l'École supérieure de pharmacie

DE MONTPELLIER

ET DONT LA DISCUSSION AURA LIEU DANS LA SÉANCE

DU 1^{er} MAI 1891

PAR

LOUIS PÉCOUL

né à St-Marcellin (Isère)

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE CENTRALE DU MIDI

(Hamelin Frères)

—
1891

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Professeurs

MM.

J.-E. DIACON (I. P. )	DIRECTEUR	<i>Chimie générale.</i>
F. JEANJEAN (I. P. )		<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. SOUBEIRAN    		<i>Pharmacie.</i>
L. COURCHET (A. )		{ <i>Histoire naturelle des médicaments.</i> <i>Botanique.</i>
N.		
		<i>Physique.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

COURCHET, professeur..		<i>Organographie.</i>
MASSOL, chargé du cours.....		<i>Physique.</i>
GAY, Agrégé, chargé du cours..		<i>Matière médicale.</i>
ASTRE, chargé du cours.		<i>Chimie minérale.</i>
GAY, Agrégé.....		<i>Pharmacie galénique.</i>
IMBERT, chargé du cours.....		<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>

Agrégés

MM. G. MASSOL (A. )	
F. GAY (A. )	
C. ASTRE (A. )	chargé des fonctions.

Secrétaire : H. GOT (I. P. )
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. )

NOTA.— L'Ecole de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A MES AMIS

L. PÉCOUL.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555606_0093

PROGRAMME

DES

PRÉPARATIONS CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES.

PREMIÈRE OPÉRATION

ACIDE CHLORHYDRIQUE

PRÉPARATION. — Nous avons obtenu l'acide chlorhydrique en faisant agir l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium.

Chlorure de sodium décrépité et fondu. .	500 grammes
Acide sulfurique (D. 1,84)	500 —
Eau distillée	600 —

Après avoir introduit le sel dans un matras placé sur un bain de sable, communiquant avec un flacon laveur contenant une très petite quantité d'eau distillée, puis avec un flacon de Woolf contenant 500 grammes d'eau distillée, nous avons versé peu à peu, par le tube de sûreté adapté au matras, l'acide sulfurique étendu de la quantité d'eau indiquée, et chauffé doucement, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement.

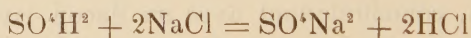
L'eau du second flacon s'est convertie en une solution d'acide chlorhydrique presque incolore et pure. Au cours de

cette opération, nous avons eu à tenir compte des remarques suivantes, qui sont importantes pour la préparation de ce corps.

Les flacons collecteurs doivent avoir un tiers au moins de leur capacité libre, le liquide subissant une forte augmentation de volume à mesure qu'il se sature; on les entoure d'eau froide pendant l'opération, le pouvoir dissolvant de l'eau pour le gaz étant en raison inverse de la température. Par suite de la grande densité de l'acide chlorhydrique, les tubes abducteurs doivent plonger le moins possible dans le liquide, ce qui diminue en même temps la pression intérieure.

On emploie de préférence le chlorure de sodium fondu. La chaleur nécessaire pour obtenir le sel marin sous cette forme, tout en expulsant l'eau de cristallisation, détruit les matières organiques. Elle décompose aussi les azotates terreux contenus dans le sel, et qui, en présence de l'acide sulfurique, donneraient de l'acide azotique. Ce dernier, en réagissant sur l'acide chlorhydrique, engendrerait du chlore et de l'acide azoteux, qui altéreraient la pureté du produit (MM. E. Soubeiran et L. Regnauld).

L'acide sulfurique, en présence du chlorure de sodium, s'empare du métal en laissant en liberté le chlore, qui s'unit à l'hydrogène de l'acide pour former de l'acide chlorhydrique :



CARACTÈRES. — L'acide chlorhydrique gazeux est incolore, extrêmement irritant, et répand dans l'air humide des fumées blanches.

Sa densité par rapport à l'air est 1,278 à 0° et sous la pression normale. Le poids du litre est 1 gr. 635.

A 0° et sous la pression de 760°, 1 litre d'eau en dissout

près de 500 fois son volume, et cette solubilité augmente encore avec l'abaissement de la température.

Nous avons obtenu une solution concentrée d'acide chlorhydrique presque incolore, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches, marquant au densimètre $1,21 = 25^{\circ}$ de l'aéromètre Baumé, contenant 42,43 pour 100 de gaz chlorhydrique.

Le Codex a adopté comme officinale une solution moins concentrée, préparée par la même méthode et marquant $1,17 = 22^{\circ}$ de Baumé.

Ces solutions, traitées par l'azotate d'argent, donnent un précipité blanc de chlorure d'argent, devenant violet, puis noir à la lumière, insoluble dans l'acide azotique étendu, très soluble dans l'ammoniaque.

L'azotate mercurieux et l'acétate de plomb y déterminent des précipités de protochlorure de mercure et de chlorure de plomb.

Chauffées avec du bioxyde de manganèse, elles laissent dégager du chlore gazeux reconnaissable à son odeur, sa couleur, et son action décolorante sur la teinture de tournesol ou la dissolution d'indigo.

ESSAI. — L'acide chlorhydrique (et surtout celui du commerce) peut contenir du perchlorure de fer, des acides sulfureux et sulfurique, du chlore, de l'arsenic, des sels, des matières organiques.

L'acide chlorhydrique dissous laisse un résidu par l'évaporation s'il contient des sels ou des matières organiques. S'il contient du fer, il précipite en bleu par le ferrocyanure de potassium.

Le chlore, l'acide sulfureux et les produits nitreux y sont décelés par la décoloration du permanganate de potasse ou de l'indigo.

Le chlorure de baryum y précipite en blanc l'acide sulfuri-

que. On reconnaît l'arsenic soit par l'hydrogène sulfuré, soit par le précipité brun formé en présence de l'hypophosphite de potasse (M. Engel).

Les réactifs précédents sont restés sans action sur la solution d'acide chlorhydrique que nous avons préparée.

PURIFICATION. — Une distillation ménagée peut le débarrasser du fer, des sels et des produits organiques.

Pour chasser les acides sulfurique et sulfureux, on ajoute à l'acide impur un peu de bioxyde de manganèse. Il se dégage du chlore qui, en présence de l'acide sulfureux, donne du chlorure de manganèse et de l'acide sulfurique :



On peut alors précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, et distiller en rejetant les produits recueillis tant qu'ils renferment du chlore.

Pour éliminer l'arsenic, on peut traiter l'acide soit par le sulfure de baryum, soit par l'hypophosphite de potasse, séparer les précipités et distiller ensuite.

DEUXIÈME OPÉRATION

SEL DE SEIGNETTE

(Tartrate de potasse et de soude)

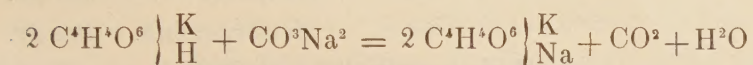
Formule atomique : $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 \cdot \text{KNa} + 4 \text{H}^2\text{O} = 282,1$

PRÉPARATION. — Nous nous sommes exactement conformé à la formule inscrite dans le Codex, en prenant le double des doses indiquées :

Bitartrate de potasse	100	grammes.
Carbonate de soude cristallisé .	75	—
Eau distillée	350	—

Mettez dans une capsule de porcelaine l'eau et la crème de tartre. Portez à l'ébullition; ajoutez le carbonate de soude par petites parties à la fois, en agitant continuellement jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence. Filtrez; évaporez jusqu'à ce que la liqueur marque 1,38 au densimètre, et laissez cristalliser par refroidissement (Codex).

La réaction est représentée par l'équation suivante :



CARACTÈRES. — Nous avons ainsi obtenu ce sel cristallisé en prismes rhomboïdaux à huit faces, incolores, inodores, très solubles dans l'eau (2,5 parties), de saveur un peu amère, légèrement efflorescents. Il fond dans son eau de cristallisation vers 70°. Ses cristaux sont insolubles dans l'alcool; ils renferment 4 molécules d'eau de cristallisation.

Si on a recueilli des cristaux non parfaitement incolores ou peu nets, on peut les purifier par de nouvelles dissolutions et cristallisations. C'est ce que nous avons été obligé de faire pour les cristaux provenant des eaux mères séparées des premières parties du sel obtenu.

Le sel de Seignette est employé en médecine comme purgatif, à la dose de 20 à 30 grammes.

TROISIÈME OPÉRATION

BAUME TRANQUILLE

PRÉPARATION. — Feuilles fraîches de belladone.	200 gr.
— de jusquiame.	200 gr.
— de morelle . .	200 gr.
— de nicotiane.	200 gr.
— de pavot . . .	200 gr.
— de stramoine.	200 gr.
Huile essentielle d'absinthe . .	0 gr.50
— d'hysope . . .	0 gr.50
— de marjolaine.	0 gr.50
— de menthe. . .	0 gr.50
— de rue	0 gr.50
— de romarin . .	0 gr.50
— de sauge . . .	0 gr.50
— de thym. . . .	0 gr.50
Huile d'olive.	5,000 gr.

Contusez les plantes et mettez-les avec l'huile dans une bassine en cuivre ; chauffez à un feu doux, jusqu'à ce que l'eau de végétation soit entièrement dissipée ; ménagez alors le feu, et, quand l'huile aura acquis une belle couleur verte, passez avec expression ; décantez après repos convenable, ajoutez les huiles essentielles et filtrez (Codex).

Le Codex de 1866 prescrivait la digestion des plantes aromatiques sèches et nouvellement récoltées dans l'huile obtenue avec les Solanées fraîches. La nouvelle pharmacopée a remplacé les premières par leurs huiles essentielles.

L'arrêt de la végétation nous obligeant à nous servir de plantes sèches, nous avons suivi la méthode indiquée par Huraut-Moutillard. Nous avons humecté les plantes convenablement divisées avec six fois leur poids d'eau distillée, mais en ne prenant de celles-ci que le quart du poids correspondant aux plantes fraîches. Nous avons ensuite ajouté l'huile et opéré comme l'indique le Codex, en nous servant des proportions suivantes : plantes sèches à 5 grammes, huiles essentielles à 11 gouttes, huile d'olive 500 grammes.

L'emploi de l'alcool ou d'un mélange d'alcool et d'éther ont été aussi conseillés pour humecter les plantes sèches. Quoiqu'il en soit, le produit que nous avons obtenu et les produits similaires ne sauraient avoir exactement la couleur du baume obtenu par la formule du Codex, la chlorophylle étant toujours profondément altérée par la chaleur.

CARACTÈRES. — Le baume tranquille a une couleur vert foncé, rouge par réfraction.

La lumière le décolore en altérant la chlorophylle, à laquelle il doit sa couleur.

Au bout d'un certain temps, il peut prendre un aspect cailleboté, dû à la séparation de la chlorophylle. Une faible élévation de température peut le rendre homogène.

Il contient, en outre, des matières grasses et des huiles volatiles, plus une petite quantité d'alcaloïdes.

ESSAI. — Il a été falsifié ou même remplacé par de l'huile colorée en vert au moyen de l'acétate de cuivre.

On pourra, soit essayer d'y constater la présence des alcaloïdes par leurs réactifs, soit déterminer par l'analyse la présence du cuivre dans le produit de l'incinération d'une petite quantité d'huile.

QUATRIÈME OPÉRATION

EAU-DE-VIE CAMPHRÉE

(Teinture de camphre faible)

PRÉPARATION. — Camphre 100
Alcool à 60° 3900

Faites dissoudre, filtrez (Codex).

Nous avons opéré de manière à avoir 500 grammes de produit.

CARACTÈRES. — Ce médicament présente les caractères des solutions alcooliques de camphre.

L'addition brusque d'une quantité d'eau suffisante y détermine la précipitation du camphre en poudre d'une grande ténuité. Cette poudre a été employée pour la préparation de solutions aqueuses de camphre destinées à l'usage interne.

Les solutions alcooliques de camphre sont dextrogyres (+ 47°4).

CINQUIÈME OPÉRATION

LIQUEUR DE BARRESWILL

PRÉPARATION. — Nous avons dissous 34 gr. 64 de sulfate de cuivre pur dans 200 centimètres cubes d'eau environ. D'autre part, nous avons dissous 175 grammes de tartrate de po-

lasse et de soude dans 600 grammes d'une solution de soude caustique de $D. = 1,12$. Après y avoir versé peu à peu la dissolution de sulfate de cuivre en agitant, nous avons porté le tout à 100 centimètres cubes. 10 centimètres cubes de cette liqueur doivent correspondre à 0 gr. 05 de glucose.

TITRAGE DE LA LIQUEUR. — On intervertit par l'acide chlorhydrique dilué et à chaud un poids donné de sucre. Après refroidissement, on porte cette solution à un volume connu. Au moyen d'une burette graduée, on la verse goutte à goutte dans un petit ballon contenant 10 centimètres cubes de liqueur cuivrique, additionnés de 40 centimètres cubes d'eau distillée et portés à l'ébullition. Il se forme un précipité d'oxyde cuivreux de couleur rouge orangé qui gagne le fond du ballon.

On arrête l'opération quand la liqueur cuivrique est décolorée, et de la quantité de liquide sucré employé, on déduit le poids de glucose, qui correspond à 10 cc. de liqueur.

Il est facile ensuite de calculer à quel volume il faut porter la liqueur cupro-potassique pour que 10 cc. correspondent exactement à 0 gr. 05 de glucose.

DOSAGE DU GLUCOSE. — On verse, à l'aide d'une burette graduée, la liqueur à doser dans 10 cc. de réactif cupro-potassique étendus de 40 cc. d'eau distillée et portés à l'ébullition. De la quantité de liqueur nécessaire pour décomposer complètement les 10 cc. de réactif, on déduit sa richesse en glucose. L'équivalent en sucre de la liqueur de Barreswill employée doit avoir été déterminé par le titrage.

Si les solutions de glucose à essayer sont colorées ou contiennent d'autres matières pouvant agir sur les sels cuivriques (urine), on doit au préalable les décolorer par le noir animal lavé ou précipiter les matières réductrices par l'acétate de plomb et le carbonate de soude. Le glucose restant en solution, on filtre et on opère d'après le procédé indiqué.

Dans le cas où la solution à essayer contiendrait un mélange de sucre de canne et de glucose, on doserait d'abord le glucose comme précédemment, puis, après interversion du saccharose, on ferait un nouveau dosage. On aurait la quantité de ce dernier par différence entre le poids total de sucre dosé et celui du glucose trouvé dans le premier dosage.

Ce procédé de dosage, imaginé par Barreswill, est fondé sur la réaction du glucose sur les sels cuivriques, qu'il réduit en oxyde cuivreux rouge orangé d'autant plus facilement que la réaction se passe dans des liqueurs alcalines. Le réactif primitif a été modifié par Fehling, et porte très souvent le nom de ce chimiste.

SIXIÈME OPÉRATION

EXTRAIT DE RATANHIA

PRÉPARATION. — Racine de ratanhia 1000
Eau distillée 8000

Réduisez la racine en poudre grossière et faites une macération avec cinq parties d'eau ; après douze heures de contact, passez avec expression ; faites avec le résidu et le restant de l'eau une deuxième macération : réunissez les deux liqueurs, laissez déposer, décantez ; évaporez au bain-marie en consistance d'extrait mou (Codex).

Nous avons opéré d'après cette formule, avec 150 grammes de racines et 1,200 grammes d'eau distillée, et obtenu 17 grammes d'extrait mou, le rendement habituel étant de 125 pour 1000.

La nouvelle pharmacopée a remplacé par la macération, le procédé par lixiviation inscrit au Codex de 1866. Ce dernier mode opératoire donnait des produits très avantageux tant au point de vue de la qualité, que de la quantité (Boullay). Cependant la nouvelle méthode, à cause de sa simplicité même, assure un épuisement plus constant de la matière tout en écartant les chances d'insuccès.

CARACTÈRES. — L'extrait que nous avons préparé suivant les prescriptions du Codex est inodore, de saveur très astringente, de couleur rouge-brun foncée. Il est soluble dans l'eau chaude, mais la solution se trouble par le refroidissement. L'eau froide le dissout en partie, en laissant un résidu. Ce résidu ne doit jamais dépasser 10 pour 100 (MM. E. Soubeiran et J. Regnauld).

La solution aqueuse d'extrait de ratanhia filtrée donne, avec les sels ferriques, un précipité vert noirâtre.

Cette solution, traitée par un acide ou même par la chaleur seule, se trouble fortement et laisse déposer, plus ou moins lentement, un principe extractif rouge, formé par le dédoublement du tannin spécial au ratanhia. Ce principe est très facilement soluble dans les liqueurs alcalines diluées. Les solutions de sucre de canne, et en général les alcools mono ou polyatomiques, jouissent de la même propriété.

ESSAI. — Les extraits de bistorte et de tormentille, souvent mélangés ou même substitués à l'extrait de ratanhia, s'en distinguent facilement.

Leurs solutions aqueuses ne sont pas troublées immédiatement par les acides minéraux et donnent un précipité bleu-violet avec les sels ferriques.

SEPTIEME OPÉRATION

PERCHLORURE DE PHOSPHORE

Formule atomique : $\text{PCl}_5 = 208,5$

PRÉPARATION. — Plusieurs procédés permettent d'obtenir ce composé :

1. — Le plus simple, et celui que nous avons suivi, consiste à faire passer un courant de chlore lavé et sec sur du phosphore bien desséché, en ayant soin de maintenir toujours le chlore en excès. Il se forme d'abord du trichlorure liquide qui se transforme en pentachlorure solide.

Nous avons placé le phosphore, privé d'eau au moyen du papier sans colle, sur une couche de sable introduite au fond d'une cornue tubulée, afin d'éviter que la chaleur dégagée pendant la réaction ne vienne à en briser les parois. Nous avons fait arriver le chlore par la tubulure de la cornue, dont l'extrémité communiquait avec un récipient tubulé refroidi.

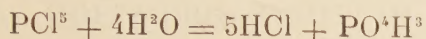
La tubulure du récipient portait un long tube à dégagement destiné à porter au loin les vapeurs toxiques émises par le trichlorure et le pentachlorure.

Nous avons chauffé la cornue avec quelques charbons pour volatiliser les produits qui se déposaient sur ses parois et les chasser dans le récipient.

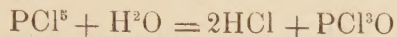
Nous avons tenu compte des remarques suivantes dans la préparation de ce corps.

Le chlore, le phosphore et les appareils employés doivent être parfaitement secs. En effet, le perchlorure de phosphore,

en présence de l'eau, se transforme en acide phosphorique et acide chlorhydrique :



Mais si l'eau est en quantité insuffisante, comme cela arriverait en négligeant les précautions précédentes, le perchlore échange seulement 2 atomes de chlore contre 1 atome d'oxygène et donne de l'oxychlorure de phosphore liquide :



2. — Nous aurions pu encore, après avoir obtenu du trichlore de phosphore, le saturer par un courant de chlore sec jusqu'à ce que le produit constitue une poudre bien sèche.

CARACTÈRES. — Le corps ainsi condensé dans le récipient est pulvérulent, blanc jaunâtre, émettant des vapeurs très irritantes et toxiques.

Il distille à 148°, mais se volatilise déjà vers 100°.

Fondu sous une faible pression, il cristallise par le refroidissement en prismes transparents. Sa dissolution dans le sulfure de carbone pur le donne également à l'état cristallin par évaporation.

Il brûle à la flamme d'une lampe. Il est inaltérable à l'air sec ; à l'air humide, il est décomposé d'abord en oxychlorure qui lui donne une apparence butireuse, puis en acide phosphorique. Il est décomposé par l'hydrogène, l'oxygène, le sodium, l'aluminium et entre en combinaison avec l'iode, l'arsenic, l'antimoine, un grand nombre de métaux.

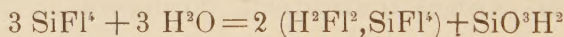
En chimie organique on l'emploie pour l'obtention des éthers chlorhydriques, des chlorures d'acides, des dérivés chlorés des amides.

HUITIÈME OPÉRATION

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE

Formule atomique : $\text{SiFl}^4, \text{H}^2\text{Fl}^2$

PRÉPARATION. — Nous avons introduit dans un ballon un mélange de sable quartzeux lavé et sec et de spath fluor sec et pulvérisé, et réduit le tout en bouillie claire avec de l'acide sulfurique. Le ballon était en communication, par un large tube deux fois coudé, avec un récipient contenant du mercure et de l'eau distillée. Nous avons fait plonger dans le mercure l'extrémité du tube à dégagement, afin d'éviter son obstruction par la silice gélatineuse formée. Il s'est dégagé du fluorure de silicium gazeux qui, au contact de l'eau, a donné de l'acide hydrofluosilicique et de la silice.



Quand le dégagement a paru se ralentir, nous avons chauffé légèrement le ballon. Par le dépôt de la silice, le produit s'est pris en une masse gélatineuse. Nous avons exprimé, filtré et fait passer de nouveau plusieurs fois le gaz dans ce même liquide (huit fois).

CARACTÈRES. — La solution d'acide hydrofluosilicique est un liquide très acide, pouvant être évaporé sans résidu dans des vases de platine, mais non dans des vases de verre.

L'acide hydrofluosilicique se combine avec les bases et

donne de l'eau et des hydrofluosilicates métalliques. Il sert surtout à caractériser et séparer les sels de baryum, avec lesquels il donne un précipité blanc.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 25 avril 1891.

Le Directeur, J. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

1. Acide chlorhydrique (1 litre).
2. Sel de Seignette.
3. Baume tranquille.
4. Eau-de-vie camphrée.
5. Liqueur de Barreswill.
6. Extrait de ratanhia.
7. Perchlorure de phosphore.
8. Acide hydrofluosilicique.